

## WOLFGANG SUNDERMEYER

Chemische Reaktionen in Salzschnmelzen, XI<sup>1)</sup>**Über die Umsetzung von Dimethyläther bzw. Methanol zu Methylchlorid und die gleichzeitige Darstellung von Dimethylpolysiloxanen**

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 16. November 1963)

Methanol und Dimethyläther reagieren mit Chlorwasserstoff in einer  $ZnCl_2/KCl$ -Schmelze quantitativ zu Methylchlorid. — Während die Umsetzung von Methanol mit Dimethyldichlorsilan in der genannten Schmelze neben Methylchlorid in sehr guter Ausbeute Dimethylcyclopolysiloxane liefert, erfordert die analoge Reaktion mit Dimethyläther anstelle von  $CH_3OH$  den Zusatz von Eisen(III)-chlorid.

Zwei Gesichtspunkte lassen Salzschnmelzen als Reaktionsmedium für Umsetzungen, insbesondere organischer Substanzen, geeignet erscheinen. Einmal läßt sich wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit die auftretende Reaktionswärme rasch abführen, während die gleiche Reaktion an festem Trägermaterial durch lokale Überhitzung und damit verbundene, oftmals autokatalytisch ablaufende, Zersetzung schwieriger zu beherrschen ist. Zum anderen lassen sich in Salzschnmelzen katalytisch wirksame Stoffe, die u. U. vom festen Trägermaterial mit den Reaktionsprodukten abtransportiert werden, auflösen und auf diese Weise fixieren, ohne daß ihre katalytische Wirksamkeit verlorenggeht. Darüber hinaus ist die Salzschnmelze mit eventuell unvermeidbar auftretenden Zersetzungsprodukten meist nicht mischbar, so daß diese leicht zu entfernen sind, während die große Oberfläche üblicher Trägermaterialien alsbald blockiert und damit unwirksam werden kann. Typische Beispiele dieser Verfahrensweise sind die Darstellung von Vinylchlorid durch Chlorwasserstoffabspaltung aus Dichloräthan<sup>2)</sup> bzw. die Chlorwasserstoffaddition an ungesättigte Kohlenwasserstoffe<sup>2,3)</sup>, die stark exotherme Chlorierung von Methan<sup>4,5)</sup> zu Methylchlorid und von Benzol zu Monochlorbenzol<sup>6,3)</sup> sowie die Darstellung von Olefinen durch Wasserabspaltung aus Alkoholen<sup>7,3)</sup>. Auch Friedel-Crafts-Reaktionen<sup>8)</sup> und Komproportionierungen von Methylchlorsilanen<sup>9)</sup> sind in Salzschnmelzen durchführbar.

Obwohl Methan zur Chlorierung heute in beliebiger Menge zur Verfügung steht, gewinnt durch den starken Anfall an Chlorwasserstoff aus organischen Chlorierungen

1) X. Mitteil.: M. FILD, W. SUNDERMEYER und O. GLEMSER, Chem. Ber. 97, 620 [1964].

2) W. SUNDERMEYER, O. GLEMSER und K. KLEINE-WEISCHEDE, Chem. Ber. 95, 1829 [1962].

3) O. GLEMSER und K. KLEINE-WEISCHEDE, Liebigs Ann. Chem. 659, 17 [1962].

4) HOLZVERKOHHLUNGS-INDUSTRIE AG, Dtsch. Reichs-Pat. 393 550 (6. 9. 1921), C. 1924 II, 1021.

5) E. GORIN, C. M. FONTANA und G. A. KIDDER, Ind. Engng. Chem. 40, 2128 [1948].

6) J. L. REILLY, Amer. Pat. 2 140 550 (11. 12. 1938), C. A. 33, 2541 [1939].

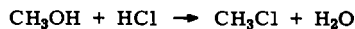
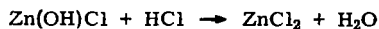
7) N. E. NORMAN und H. F. JOHNSTONE, Ind. Engng. Chem. 43, 1553 [1951].

8) W. SUNDERMEYER und O. GLEMSER, Angew. Chem. 70, 628 [1958].

9) W. SUNDERMEYER, XIX. IUPAC-Kongreß, London 1963.

und den gleichzeitig wachsenden Bedarf an Methylchlorid, z. B. bei der Herstellung von Methylchlorsilanen, die Umsetzung von Methanol mit Chlorwasserstoff wieder an Interesse. Wegen des stark exothermen Verlaufes an festen Kontakten ist diese Reaktion besonders schwer kontrollierbar<sup>10)</sup>. Es entstehen erhebliche Mengen Dimethyläther als Nebenprodukt<sup>11)</sup>. Auch die Verwendung von konzentrierter wäßriger Zinkchloridlösung als Reaktionsmedium<sup>12)</sup> brachte keine besseren Ergebnisse, da mit einem Methanolüberschuß von 20% gearbeitet werden mußte.

Leitet man dagegen in einer früher beschriebenen Apparatur<sup>13)</sup> Methanol und Chlorwasserstoff im Verhältnis 1 : 1–1.5 bei 300–350° durch eine Schmelze aus Zinkchlorid und Kaliumchlorid, die gegenüber ebenfalls zu verwendendem reinem geschmolzenem Zinkchlorid den Vorteil niedrigerer Viskosität und geringerer Flüchtigkeit aufweist (Komplexbildung), so erhält man in quantitativer Ausbeute Methylchlorid. Der Gehalt an Dimethyläther beträgt maximal 0.5–0.7%. — Auch beim Durchleiten von Methanol allein entsteht Methylchlorid, neben 30% Dimethyläther (durch Wasserabspaltung aus Methanol) und 5% Kohlendioxid. Die gleichzeitig auftretende starke Trübung der Schmelze läßt erkennen, daß das Chlor aus dem Zinkchlorid stammt. Im Gegensatz zu den bekannten Reaktionen von Aluminiumchlorid<sup>14)</sup> und Eisenchlorid<sup>15)</sup> mit Methanol zu Methylchlorid, die analog in den entsprechenden Mischschmelzen mit Alkalihalogeniden ablaufen, läßt sich die ZnCl<sub>2</sub>/KCl-Schmelze durch anschließendes Einleiten von Chlorwasserstoff regenerieren, so daß man folgende Teilschritte annehmen kann:



Bei der technischen Methanolsynthese fällt stets auch Dimethyläther an, für dessen Verwendung viele Vorschläge gemacht wurden, jedoch nur wenige praktische Bedeutung erlangten<sup>16)</sup>. Es schien daher interessant, Dimethyläther mit Chlorwasserstoff in der hier beschriebenen Weise umzusetzen. Werden die Komponenten im Molverhältnis 1 : 2.2–2.5 bei 350° durch die ZnCl<sub>2</sub>/KCl-Schmelze geleitet, so erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute Methylchlorid, das mit ca. 6–8% Dimethyläther verunreinigt ist. Kohlendioxid entsteht unter Luftausschluß nur in Spuren. Die erhoffte Steigerung des Umsatzes durch Zugabe von ca. 10 Gew.-% Eisen(III)-chlorid blieb aus; die anfänglich besseren Resultate ließen sich auf direkte Reaktion des Äthers mit Eisen(III)-chlorid unter Bildung eines schwarzbraunen Niederschlages in der

<sup>10)</sup> F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 5, S. 401, Urban & Schwarzenberg, München 1958.

<sup>11)</sup> R. PIECK und CH. COURTOY, Bull. Soc. chim. belges 56, 69 [1947].

<sup>12)</sup> H. KLEIN und K. PFAUNDLER, Dtsch. Reichs-Pat. 671 086 (15. 2. 1933), C. 1934 II, 3841.

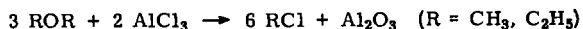
<sup>13)</sup> W. SUNDERMEYER, Z. anorg. allg. Chem. 313, 290 [1962].

<sup>14)</sup> J. F. NORRIS und B. M. STURGIS, J. Amer. chem. Soc. 61, 1415 [1939].

<sup>15)</sup> M. T. DANGJAN, Zhur. obshch. Khim. 9, 1907 [1939]; C. A. 34, 4052 [1940].

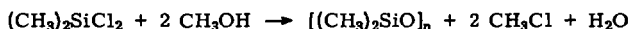
<sup>16)</sup> I. c. <sup>10)</sup>, Bd. 6, S. 1.

Schnmelze zurückföhren, bis sich der obengenannte Wert wieder einstellte. Ein nahezu quantitativer Umsatz war nur durch eine indiskutabel niedrige Durchsatzgeschwindigkeit zu erzielen. Schließlich wurde Dimethyläther allein und im Gemisch mit Chlorwasserstoff bei 200° durch eine NaCl/AlCl<sub>3</sub>-Schnmelze geleitet. Häufiges Verstopfen des Einleitungsrohres und ein farbloser Niederschlag in der Schnmelze deuteten auf rasche Reaktion hin. In beiden Fällen, also auch ohne Zugabe von Chlorwasserstoff, entsteht reines Methylchlorid. Es muß angenommen werden, daß Dimethyläther dem Komplex Na[AlCl<sub>4</sub>] das Aluminiumchlorid unter Bildung eines Oxoniumsalzes<sup>17)</sup> entzieht und daß dieses bei der herrschenden Reaktionstemperatur zu Methylchlorid und Aluminiumoxid weiterreagiert (Zusetzen des Einleitungsrohres mit NaCl und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Wie im Falle des Eisen(III)-chlorids ist daher an eine Verwendung von AlCl<sub>3</sub> als Katalysator zur Steigerung des Umsatzes nicht zu denken. Die Annahme, daß Aluminiumchlorid die Umsetzung von Diäthyläther mit Chlorwasserstoff katalysiert<sup>18)</sup>, konnte nicht bestätigt werden. Vielmehr läuft die Reaktion, ebenso wie beim Dimethyläther, wie folgt ab:

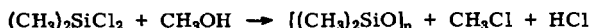


Beim Einleiten von Dimethyläther/Chlorwasserstoff in eine ZnCl<sub>2</sub>/CuCl-Schnmelze wurden zwar neben 5% unverbrauchtem Dimethyläther 70% Methylchlorid gefunden, doch traten infolge starker Zersetzungserscheinungen ca. 25% niedere Kohlenwasserstoffe auf. Auch hier macht sich der große Einfluß von Kupferverbindungen auf die Reaktionsweise von Methylgruppen enthaltenden Substanzen bemerkbar. Eine Verseifung des gebildeten Methylchlorids in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid<sup>19)</sup> wurde nicht beobachtet.

Bei der Umsetzung von SiCl-Gruppierungen mit Alkoholen wurde schon mehrfach die Bildung von Alkylchloriden und Siloxanen in einer Nebenreaktion beobachtet<sup>20)</sup>. Es sollte daher untersucht werden, ob diese Reaktion nach der hier geschilderten Verfahrensweise die nichthydrolytische Darstellung von Polysiloxanen ermöglicht. Bei der technisch durchgeführten Hydrolyse von Dimethyldichlorsilan, die sehr heftig verläuft und daher u. U. zur Spaltung von Si-C-Bindungen föhren kann, fallen große Mengen nicht weiter verwendbaren Chlorwasserstoffs an. Wird Dimethyldichlorsilan mit Methanol im Molverhältnis 1 : 2 bei 250–300° über einen Verdampfer durch eine ZnCl<sub>2</sub>/KCl-Schnmelze geleitet, so erhält man in 80–90-proz. Ausbeute flüchtige Siloxane, die vor allem aus Octamethylcyclotetrasiloxan und Hexamethylcyclotrisiloxan bestehen (n = 4, 3 etc.).



Meist wird das Methanol nicht vollständig verbraucht, so daß auch folgende Nebenreaktion angenommen werden muß:



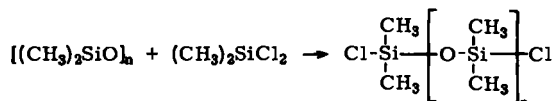
<sup>17)</sup> D. J. LODER und K. E. WALKER, Amer. Pat. 2052889 (25. 11. 1931), C. A. 30, 7255 [1936].

<sup>18)</sup> J. L. AMOS, Amer. Pat. 2140500 (16. 4. 1937), C. A. 33, 2540 [1939].

<sup>19)</sup> O. NICODEMUS und O. WULF, Dtsch. Reichs-Pat. 421789 (27. 7. 1920), C. 1926 I, 2839.

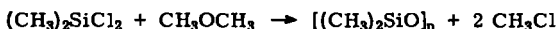
<sup>20)</sup> C. EABORN, Organosilicon Compounds, S. 288, Academic Press, New York 1960.

Darüber hinaus lassen sich kurzkettige Polysiloxane mit  $\text{SiOCH}_3$ -<sup>21)</sup> bzw.  $\text{SiCl}$ -Gruppen nachweisen, die entweder durch unvollständige Alkoholyse oder durch Telomerisation von Dimethylpolysiloxanen mit überschüssigem Dimethyldichlorsilan entstanden sind <sup>22)</sup>:



Der Rest (10–20%) besteht aus längerkettigen öligen Produkten, die alsbald aus der Reaktionszone entfernt werden müssen, da sie sich sonst zu gallert- und gummiartigen Polymeren kondensieren. Die gleiche Umsetzung an festem Trägermaterial durchgeführt ( $\text{ZnCl}_2$  auf  $\text{SiO}_2$ ,  $300^\circ$ ), verläuft daher so lange befriedigend (nur kurzzeitig), bis die Oberfläche durch entstehende, Monomethylsiloxaneinheiten enthaltende Polymere blockiert ist <sup>23)</sup>. Das in der Schmelze gebildete Methylchlorid enthält 2–3% Dimethyläther, der aus der direkten Wasserabspaltung aus Methanol oder aus der Kondensation zweier  $\text{SiOCH}_3$ -Gruppen stammen kann. Diese geringen Mengen Äther im Methylchlorid sollen jedoch die Ausbeute an Dimethyldichlorsilan bei der Rochow-Synthese günstig beeinflussen <sup>24)</sup>. Steigert man die Temperatur auf  $400^\circ$ , so nimmt die Bildung von Dimethyläther sichtlich zu, und es entstehen Pyrolysenprodukte des primär gebildeten Polysiloxans.

Die Spaltung von Äthern durch  $\text{SiCl}$ -Gruppen ist bereits untersucht worden, doch mußte hierzu im Autoklaven gearbeitet werden. Man beobachtet zwei Teilschritte, nämlich die Bildung von Alkoxysilanen sowie deren Weiterreaktion mit Chlorsilan. Da insgesamt 2 Moll. Alkylchlorid <sup>25)</sup> entstehen, kann die Umsetzung wie folgt formuliert werden:



Während Dimethyldichlorsilan mit Dimethyläther (Molverhältnis 1 : 1) in einer  $\text{ZnCl}_2/\text{KCl}$ -Schmelze unter Bildung von wenig Chlorpolysiloxanen und großen Mengen fester Substanzen ( $2/3$  der Ausb.) reagiert, setzen sich die gleichen Komponenten in einer  $\text{ZnCl}_2/\text{FeCl}_3/\text{KCl}$ -Schmelze bei  $300^\circ$  zu 63% nach obiger Reaktionsgleichung um. Die Ausbeute an flüchtigen Methylpolysiloxanen liegt bei 80%, der Rest besteht aus festen Produkten. Methylchlorid ist mit 80-proz. Ausbeute erhältlich.

Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER danke ich für die Möglichkeit, mein Arbeitsgebiet über chemische Reaktionen in geschmolzenen Salzen am hiesigen Institut fortführen zu können sowie für die Förderung durch Diskussionen und Bereitstellung von Institutsmitteln. Den FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen, bin ich für die Überlassung wertvoller Arbeitsmittel zu großem Dank verpflichtet.

<sup>21)</sup> W. NOLL, Chemie und Technologie der Silicone, S. 126, 130, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1960.

<sup>22)</sup> K. A. ANDRIANOV, V. V. SEVERNYJ und B. A. IZMAJLOV, Izv. Akad. SSSR 1963, Nr. 2, 282.

<sup>23)</sup> C. E. REED und J. M. TOME, Engl. Pat. 818305 (2. 3. 1956), C. 1957, 5156.

<sup>24)</sup> G. ROSSMY, D. A. S. 1062700 (13. 5. 1957), C. 1960, 3377.

<sup>25)</sup> vgl. hierzu l. c.<sup>21)</sup>, S. 127.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Apparatur:** Die Reaktionen wurden in einer früher beschriebenen Apparatur<sup>13)</sup> durchgeführt. Als Füllung des Becherglases wurden ca. 3.5 kg  $ZnCl_2/KCl$ -Schmelze (46 Mol-%  $KCl$ ) eingesetzt. Die Umdrehungszahl des Begasungsrührers betrug ca. 2000 U/Min. Die Dosierung des Chlorwasserstoffes erfolgte durch einen Kapillarströmungsmesser, der durch Auswägen von Meßproben geeicht war. Die Reaktionsprodukte wurden nacheinander in einer wassergekühlten Vorlage, einer mit  $CO_2$ /Aceton und einer mit flüss. Luft gekühlten Falle aufgefangen.

**Materialien:** Es wurden Methanol p. a. (Fa. Merck) und Dimethyläther mit 0.6% Kohlendioxid (Fa. Fluka) sowie frisch dest. Dimethyldichlorsilan (Sdp. 70.1°) verwendet.

**Analyse:** Das Methylchlorid/Dimethyläther-Gemisch wurde in 300 ccm stets neutral gehaltenem Wasser chlorwasserstofffrei gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Bei der Ausbeutebestimmung wurde die Löslichkeit in Wasser und das Volumen der verwendeten Apparatur berücksichtigt. Die Analyse erfolgte IR-spektroskopisch (Vergleich mit geeichten IR-Spektren), insbesondere aber durch gaschromatographische Untersuchung (Gerät: Beckman GC 1; Trägergas Wasserstoff, 20 psi Vordruck; 200 mA Zellenheizstrom; 12 ft. Kolonne mit 30% Di-n-butylmaleat auf C 22 Firebrick). Zur Kontrolle wurde jeweils das Molgewicht nach DUMAS bestimmt.

Methylpolysiloxane wurden destillativ von nicht umgesetztem Dimethyldichlorsilan getrennt; vom Destillationsrückstand wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Nach Neutralisieren mit wäßr. Natriumhydrogencarbonat nahm man ein weiteres Spektrum auf. Nicht umgesetztes Methanol wurde vom Reaktionswasser getrennt und bei der Ausbeuteberechnung von der eingesetzten Menge abgezogen.

**Veresterung von Methanol:** 249 g Methanol wurden über einen Verdampfer zusammen mit ca. 370 g Chlorwasserstoff (Verhältnis 1 : 1.3) im Laufe von 12 Stdn. bei 300° in die  $ZnCl_2/KCl$ -Schmelze eingeleitet. 7 g nicht umgesetztes Methanol und 373 g Methylchlorid, das nur 0.2 bis 0.3% Dimethyläther enthält, wurden neben ungefähr der ber. Menge Wasser isoliert. Ausb. 98% (95% Umsatz, bez. auf eingesetztes Methanol).

Wurden dagegen 197 g Methanol bei 300° im Laufe von 6 Stdn. mit Chlorwasserstoff (ca. 45 g/Stde.) umgesetzt, so waren 45 g unverbrauchtes Methanol (Umsatz 78%) und 231 g Methylchlorid (Ausb. 96%) erhältlich. Der Gehalt an Dimethyläther betrug 0.5–0.7%. Während der Reaktion mußte die Außenheizung stark gedrosselt werden.

*Spaltung von Dimethyläther*

a) 46.8 g Dimethyläther wurden im Gemisch mit Chlorwasserstoff (25.0 g/Stde.) im Laufe von 4 Stdn. bei 350° in das Reaktionsgefäß geleitet. 89.9 g chlorwasserstofffreie, kondensierbare Gase wurden erhalten, deren gaschromatographische Untersuchung 9% Dimethyläther neben 91% Methylchlorid ergab. Umsatz 83%; Ausb. 96%, bez. auf umgesetzten Dimethyläther (Vers. 5).

## Versuche zur Spaltung von Dimethyläther

Versuchsnummer	Temp. (°C)	g $H_3COCH_3$ /Stde.	g $HCl$ /Stde.	Umsatz (%)	Reinheit von $CH_3Cl$	Bemerkungen
1	300	20.4	40	51	75	
2	350	21.6	40	63	80	
3	405	20.6	40	68	80	Ausb. 89%
4	350	11.5	25	68	86	
5	350	11.7	25	83	91	stärkere Begasung
6	350	11.5	25	77	91	Zusatz von $FeCl_3$
7	350	10.0	22	88	93	Zusatz von $FeCl_3$

Weitere Versuchsergebnisse sind in vorstehender Tabelle zusammengefaßt. Die Ausbeuten an Methylchlorid sind in allen Fällen nahezu quantitativ, ausgenommen bei höheren Temperaturen (Vers. 3). Die Versuche dauerten jeweils 4 Stdn.

b) 46.6 g Dimethyläther wurden im Gemisch mit etwa 100 g *Chlorwasserstoff* bei 320° durch eine  $ZnCl_2/CuCl$ -Schmelze (15.3 Mol-% CuCl) geleitet (4 Stdn.). Neben 2.0 g nicht umgesetztem Dimethyläther erhielt man 27.6 g *Methylchlorid* (Ausb. 30%) und 9.7 g *niedere Kohlenwasserstoffe* (ca. 35% d. Reaktionsprodukte), vor allem Methan, Äthan, Propan sowie etwas Butan. Die Gase wurden gaschromatographisch untersucht und durch Vergleich mit den entspr. Reinstoffen identifiziert. Vom Äthan, das in reichlicher Menge vorlag, ließ sich wegen seiner relativ guten Abtrennbarkeit, jedoch ohne besondere Reinigung, das Mol.-Gewicht nach DUMAS zu 28.8 annähernd bestimmen.

c) Beim Einleiten von Dimethyläther in eine  $NaCl/AlCl_3$ -Schmelze erfolgte sofort Reaktion unter Verstopfen des Einleitungsrohres. Daher wurde der Äther nur über die Oberfläche der Schmelze geleitet und anschließend, gemischt mit Stickstoff bzw. bereits gebildetem Methylchlorid, durch den Begasungsrührer in die Schmelze eingerührt. Diese trübte sich zunehmend und schäumte stark, was vermutlich auf Zersetzung des intermediär gebildeten Oxoniumsalzes beruhte (vgl. I. c. 18)). Das Reaktionsprodukt war reines *Methylchlorid*.

*Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit Methanol:* Die Ausgangssubstanzen sind nicht mischbar, so daß die Dosierung aus zwei Tropftrichtern erfolgen mußte. Im Laufe von 9 Stdn. wurden 720.0 g Dimethyldichlorsilan und 355.5 g Methanol über den Verdampfer in die  $ZnCl_2/KCl$ -Schmelze bei 275–300° eingeleitet. Neben 66.0 g unverbrauchtem Methanol wurden 398.0 g reines *Methylchlorid* (Ausb. 87%) isoliert. In der wassergekühlten Vorlage sammelten sich 351.0 g flüchtige *Polysiloxane* (Ausb. 85%), davon ca. 70% *Octamethylcyclotetrasiloxan* und 20% *Hexamethylcyclotrisiloxan*. Im Reaktionsgefäß befanden sich weitere 56.0 g (unter den angewandten Bedingungen nichtflüchtige) zunächst ölige, später gallertartige *Polysiloxane*. Da ein lineares Dimethylpolysiloxanöl in einem Blindversuch mit der Schmelze nicht merklich reagierte, darf man annehmen, daß die nichtflüchtigen Polysiloxane (10–20%) in einer entspr. modifizierten Apparatur (Reaktionssäule mit Phasentrennung) vor ihrer Weiterkondensation isolierbar sind. Bei rascherem Durchsatz der Reaktionsteilnehmer verringerte sich der Anteil an nichtflüchtigen Polymeren auf 7%. Das gleiche Ergebnis wurde beim Umsetzungsverhältnis  $(CH_3)_2SiCl_2 : CH_3OH = 1 : 3$  erzielt, wengleich dabei die Ausbeute an Methylchlorid und cyclischen Dimethylpolysiloxanen zurückging. Das gewonnene *Methylchlorid* war fast frei von Chlorwasserstoff und enthielt 2.5–3% Dimethyläther.

*Reaktion von Dimethyldichlorsilan mit Dimethyläther:* 66.0 g Dimethyläther und 181.7 g Dimethyldichlorsilan wurden flüssig gemischt und aus einem auf –35° gekühlten Tropftrichter durch den Begasungsrührer im Verlauf von 5 Stdn. bei 300° in eine  $ZnCl_2/KCl$ -Schmelze eingeleitet, die ca. 100 g  $FeCl_3/kg$  Schmelze enthielt. Durch die Vormischung der Ausgangssubstanzen war die Dosierung im Molverhältnis 1 : 1 stets gewährleistet. Ausb. 97.8 g eines Gemisches aus 75% *Methylchlorid* und 25% nicht umgesetztem Dimethyläther (Umsatz 63%; Ausb. an  $CH_3Cl$  80%). Neben 8.5 g Dimethyldichlorsilan wurden 86.5 g stark  $SiCl$ -Gruppen enthaltende *Dimethylpolysiloxane* festgestellt (Ausb. 80%).